



⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (03)

(5,000円)

昭和55年7月2日

特許庁長官 宮 田 英 彦 殿

1 発明の名称 アンモニアを分解する方法

2 発明者 神田川原 隆夫 氏

住 所 東京都千代田区九の内二丁目2番2号
氏 名 三 菱 重 工 業 有 限 公 司
(印) (40 06)

3 特許出願人

住 所 東京都千代田区九の内二丁目2番2号

氏 名 (576) 三菱重工業株式会社
代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人 甲 100

住 所 東京都千代田区九の内二丁目2番2号 三菱重工業株式会社内

氏 名 (印) 水 田 昌 夫
(40 16)

5 添付書類の目録

① 明細書 1通 ② 特許状 1通 ③ 取寄図本 1冊 48 頁

①特開昭 50-53285

③公開日 昭50.(1975) 5.12

②特願昭 48-102932

②出願日 昭48.(1973) 9.12

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6335 41

④日本分類

14 D12

⑤Int.Cl³

C01B 1/04

明 細 書

1 発明の名称
アンモニアを分解する方法

2. 特許請求の範囲

アンモニアと酸素を含む混合ガスを、ルチウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガンを担体から成る多孔質の担体と接触させ、次いで酸化パラジウム担体と接触せしめることを特徴とする、アンモニアを酸素に分解する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アンモニアを酸素に分解する方法に関するものであり、特に、排ガス中のアンモニアを効率的に除去する方法に関するものである。

工業装置や自動車等の排ガス中にはアンモニアが含まれている場合がしばしばあり、アンモニアの大気中への放出は作業環境の悪化、ひいては大気汚染の原因となるので、これら排ガスからのアンモニアの除去は大きな問題である。

しかし、排ガス中のアンモニアの含有量が比較的多い場合には、例えば希硫酸を用いた吸収法等が適用できるが、比較的少ない場合で、しかも排ガスの流量が大である場合には、従来の効率的にアンモニアを除去するための適切な方法がなかった。即ち、物理吸収法では、排ガスの流量が問題であり、また、モレキュラーシーブによる吸着法も再生のための工程の複雑化を来す等の欠点があり、且つこれらの方法は増設コストが高くなるのである。これらの方法以外にアンモニアを効率的に分解して酸素とする方法も従来には知られていない。しかし、従来の方法では分解の温度で30、40、等の有害物質の生成が多く、実用上無意味な方法としては不十分であった。

本発明者は上記事情に鑑み、排ガス中のアンモニアを効率的に酸素に分解する方法につき調査研究を重ねた結果、特定条件下で、特定触媒を用いて触媒処理することにより、NOxの生成を抑え、アンモニアを容易に分解し、排ガスを

無害化できるとを見出し、本発明の課題とした。即ち、本発明の要旨とするところは、アンモニアと酸素を含む混合ガスを、ルテニウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガン触媒から選ばれた1種以上の触媒と加熱させ、次いで酸化バナジウム触媒と反応させることを特徴とする、アンモニアを無害に分解する方法に存する。

次に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明では、アンモニア含有ガスを先ず第一段でルテニウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガンから選ばれた1種以上の触媒と反応させアンモニアの大部分を無害にまで分解させる。この段のアンモニアガス中の酸化窒素はアンモニア/モルに対して10倍モル以上、特に100倍モル以上であるのが好ましい。

第一反応段に供給されるアンモニアと酸素との混合ガスは更に無害のような不活性ガスで希釈されていてもよい。ここで不活性ガスとは、アンモニアの酸化反応に関与しないガスを意味

し、希釈させることができる。この組成比率は空気に従って、温度等を定めることにより適宜行なわれる。

また、第一反応及び第二反応の温度は150〜500℃、好ましくは250〜350℃である。150℃以下では酸化反応が起らず、500℃以上では多量のNOxが生成するので好ましくない。通常は第一、第二反応とも同一温度で行なわれる。HVとして通常第一、第二反応とも10000〜40000 hr⁻¹、好ましくは100000〜400000 hr⁻¹が適当である。

以上のように本発明の知見によれば、触媒として酸化バナジウムを使用した場合にはNOx生成量が大きく、また、ルテニウム、パラジウム、イリジウム又は酸化マンガンを使用した場合にはH₂O量は少ないが、NOx量が比較的高い値を示すといった欠点があるが、本発明の二段触媒法を使用することによりNOx及びH₂Oの発生を抑え、効率的にアンモニアをH₂にまで分解することができる。

特開 昭50-63295(2)

する。実際上本発明の方法はアンモニア、酸素及び不活性ガスからなる混合ガスであつてアンモニアが全ガス量のうち10重量%以下であり、且つ酸素が全ガス量のうち1〜30重量%であるようなガスに適用するのに適している。混合ガス中のアンモニア及び酸素のモル比が本発明のモル比と一致している場合には、その混合ガスはそのまま本発明の処理に適用することができる。例えばある種の触媒から排出されるガスは空気中にアンモニアが1%以下例えは1000〜10000 ppm程度含まれているものであり、このガスに対してはそのまま本発明の無害化作用を適用することができる。この第一反応段を通してガス中には副生NOxが含まれているので、これを次いで第二段において酸化バナジウム触媒と反応させNOxを更に分解してH₂とする。第一反応完了後、第二段反応に送られるガス中のH₂/NOx 組成比率は通常1.0〜3.0、好ましくは1.0〜2.0であり、特にH₂/NOx = 1.5で最大のアンモニア及びNOx除去率を

本発明の触媒は通常担体に担持させて使用するのが好ましい。

担体としてはアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ケイソウ土等いずれでもよく特に限定されない。これら担体に担持させる触媒の組成成分の量は担体に対してルテニウム、パラジウム、イリジウムの場合、通常0.01〜3重量%であり、酸化マンガン、酸化バナジウムの場合、通常0.1〜10重量%、好ましくは1〜30重量%である。担体の形状はハニカム状、球状、ペレット状又はその他形状等いずれでもよい。

このような担体触媒触媒は、例えば担体と触媒を溶剤の水溶液中に混合して溶液後、水溶液中で還元することにより製造することができる。また、担体触媒触媒は、例えば、酸化マンガンの場合、担体を硝酸マンガンの溶液に含浸し、乾燥後、高温空気中で焼成分解することにより製造することができる。

以上詳記したように本発明の方法によれば、NOx及びH₂Oの生成を抑えながら効率的にアンモ

ス中のアンモニアを減水と水に転換でき、斜ガスを無毒化できるのも、大気汚染防止上、極めて有用である。

以下、本発明を実施例によつて更に具体的に説明するが、本発明はそれの範囲を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

間、反応器からの出口ガス中のアンモニア量は特設脱水トラップで捕集し、酸中和滴定法で、 NO_x 量はガスクロマトグラフ法にて、 NO_x 量は島津製作所社製 014-201 型化学発光式 NO_x メータで分析した。

また、 β 、分断率は次式に従つて算出した。

$$\text{PM}_2\text{分离率}(\%) = \frac{M_{2,1}(\text{入口}) - M_{2,2}(\text{出口}) + M_{2,3}(\text{出口})}{M_{2,1}(\text{入口})} \times 100$$

夾雜的，

佐友化学社製アルミナ（KEM-46）1.5
mlと、0.0425gの塩化イリジウムを含む20
mlの水溶液中に塩酸で16時間浸漬させて、強
酸が消失するまで、2時間加熱させ、次に水溶液

マンガン担持ノ一アルミナ担持を待た。

第2段加熱として実験例1で用いたと同じ、5段加熱で化バアリウム担持フェーアルミナ吸着剤で反応剤を生成した。ガス入口部より反応は0.04/hrで、その付着・脱着の条件下で処理したところその結果は表1の通りであつた。

神農 年(50—53288(S))

中で100、200、300及び400で各1時間還元することにより約0.3%収率がイリジウム塩得率オールヌ酸酸を得た。

次に上記アルミナ添加量 2.0 重量部、6.0、7.7 の互酸化バナジウムを、4.7、6.9 のシニウ酸と共に溶した水溶液 2.0 重量部を時間を変え、溶液が均一な 7.0 重量部を時間を変えさせ、次に空気中で 2.0 時間にて 7.0 時間後成分析する事により、成膜の又 2.0 重量部酸化バナジウム添加 7.0 重量部を測定。

上記の如くより二段燃焼を有する反応を形成し、ガス入口部より流量200 L/hrにて、その燃焼・配管の条件下給ガスを導入させた。反応部の出口ガスを採取、分析し、燃焼の消長を求めたとする資料の如くである。

其 實 仍 是

実験例 / で用いたと同じアルミナ溶液の濃度と
とり、硝酸マンガン水溶液に3時間加熱し、
硫酸イカリ純硫酸、空気流中で300℃、3時間
加熱分解し、高純度硫酸としてのも量産を模索

特選 昭和-82298(4)

試験例	第1 炭層燃焼 (H.V.)	第2 炭層燃焼 (H.V.)	NH ₃ (入口) (ppm)	反応温度 (℃)	出口ガス組成 (ppm)			NH ₃ 分解率 (%)
					NO _x	NO ₂	H ₂ O	
1	0.375kg/7~44.0 ₂ (20,000hr ⁻¹)	1.25kg/7~44.0 ₂ (10,000hr ⁻¹)	1000	270	143	17	130	98.4
			2000	"	107	12	80	98.4
			1000	"	71	12	80	98.2
2	2.5kg/7~44.0 ₂ (10,000hr ⁻¹)	1.25kg/7~44.0 ₂ (20,000hr ⁻¹)	1000	300	127	20	130	98.2
			2000	"	30	"	140	99.1
			1000	"	13	"	130	96.2

6 前記以外の代理人

(1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

代表 (03) 4341 長谷川

住所 全上

代表 (03) 4341 横倉 康 男

住所

代表

代表

昭和

Partial translation of Japanese patent provisional publication

No. 50-53295

Publication date: May 12, 1975

Application No. 48-102932

Filing date: September 12, 1973

What is claimed is:

A method of decomposing ammonia into nitrogen, which comprises contacting a mixed gas containing ammonia and oxygen with one or more kinds of catalysts selected from ruthenium, palladium, iridium, and manganese oxide catalysts and, then, contacting with a vanadium oxide catalyst.

(Page 2, left down column, lines 12-20)

There is a problem that, when vanadium oxide is used as a catalyst, a value of N_2O as a byproduct is high and, when ruthenium, palladium, iridium or manganese oxide is used, a N_2O amount is small, but a NO_x amount is relatively high. However, by using a two-stage catalyst layer of the present invention, production of NO_x and N_2O as a byproduct can be suppressed, and ammonia can be effectively decomposed into N_2 .

(Page 2, right down column, lines 3-11)

Examples of a carrier, include, but not limited to, any of alumina, silica, silica-alumina, diatomaceous earth and the like. An amount of a metal component of a catalyst to be

carried on these carriers, is usually 0.01 to 2% by weight relative to the carrier in the case of ruthenium, palladium or iridium, and is usually 0.1 to 30% by weight, preferably 1 to 20% by weight in the case of manganese oxide or vanadium oxide.

As a shape of the carrier, any of a honeycomb shape, a spherical shape, a pellet shape and its similar shape may be used.